

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-139093

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl.

C30B 29/28

C30B 19/00

(21)Application number : 02-258550

(71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 27.09.1990

(72)Inventor : HONDA YOICHI

## (54) PRODUCTION OF BISMUTH SUBSTITUTED RARE EARTH IRON GARNET

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve performance by growing a single crystal film while dropping the melt temp. for forming the grown film during the growth of the film in such a manner that the fluctuation in the lattice constant in the growth direction of the single crystal film is controlled to a specific value or below.

**CONSTITUTION:** Prescribed mol of a rare earth oxide and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  are melted in a flux, such as  $\text{PbO}$ , to form the melt.



A single crystal substrate of nonmagnetic gadolinium/gallium/garnet having the bearing in a (111) direction is immersed into the melt heated to a prescribed temp. The film is grown for a prescribed period of time while the melt temp. to form the grown film is dropped in such a manner as to control the fluctuation in the lattice constant in the grown direction of the single crystal film is controlled to  $\leq \pm 0.003 \text{ \AA}$ ; on the basis of the lattice constant at the time of starting the growth, by which the single crystal film of the large-diameter bismuth substd. rare earth/iron/ garnet expressed by formula  $(0.2 \leq X \leq 2.5, 0 \leq Y \leq 2.0, \text{R is Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Y, M are Al, Ga}),$  such as bismuth-substd. terbium/iron/ garnet, is obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-139093

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)5月13日

C 30 B 29/28  
19/00

S

7158-4G  
8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 ビスマス置換希土類鉄ガーネットの製造方法

⑭ 特 願 平2-258550

⑮ 出 願 平2(1990)9月27日

⑯ 発 明 者 本 田 洋 一 茨城県つくば市大字花島新田字北原28番1号 株式会社ト  
ーキン内

⑰ 出 願 人 株式会社トーキン 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

## 明 細 書

### 1 発明の名称

ビスマス置換希土類鉄ガーネットの製造方法

### 2 特許請求の範囲

1. LPE法によるビスマス(Bi)置換希土類鉄ガーネット(化学式 $R_{2-x}Bi_xFe_5-yM_yO_{12}$ で示した時、 $0.2 \leq x \leq 2.5$ ,  $0 \leq y \leq 2.0$ . 但し、RはNd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Yで示される元素のうち少なくとも1種類、MはAl, Gaで示される元素のうち少なくとも1種。)単結晶膜の育成において、単結晶膜の成長方向の格子定数の変動を、育成開始時の格子定数を基準として $\pm 0.003$ オングストローム以下に制御するよう、単結晶膜の育成中に育成膜を形成する融液温度を降下させながら膜育成を行うことを特徴とするビスマス置換希土類鉄ガーネットの製造方法。

以下余白

### 3 発明の詳細な説明

#### イ. 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ファラデー素子用ビスマス置換鉄ガーネットの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

光通信の光源となる半導体レーザに、自身から出射された光の一部が帰還するとノイズの原因となる。この光の帰還を防止するためにファラデー素子(磁界中で非相反旋光能を示す素子)を使用した光アイソレータが既に実用化されている。ファラデー素子の高品質、低価格がそのまま光アイソレータの高品質、低価格に結びつくため、高品質、低価格を目的としてファラデー素子の製造技術の開発が活発である。このファラデー素子のうち、高品質、低価格を両立するものとして、光通信に使用される波長 $1.3\mu\text{m} \sim 1.55\mu\text{m}$ の光に対して、LPE(リキッド・フェイズ・エピタキシャル)法によるビスマス置換希土類鉄単結晶(希土類鉄ガーネット単結晶中の希土類を一部ビスマスで置

換したもの)の厚さが数百 $\mu\text{m}$ の厚膜が提案されている。このLPE法はGGG(ガドリニウム・ガリウム・ガーネット)等の非磁性ガーネット単結晶基板をビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶の成分を含む高温の融液に浸漬し、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を一定温度でエピタキシャル成長させる方法であり、非磁性ガーネット単結晶基板と同じサイズのビスマス置換希土類ガーネット単結晶が得られる。即ち大口径の基板を用いればさらなる低価格が可能となる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、LPE法により数百 $\mu\text{m}$ の厚さまで割れの発生なしで育成出来るビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶厚膜の寸法はただか1.5インチ径までであり、さらに大きな寸法のもを育成しようとするると割れが発生するという問題があった。

これは、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を育成する際に使用される融液のビスマスと希土類の濃度比が、育成されるビスマス置換希土類

鉄ガーネット単結晶中のビスマスと希土類の濃度比と大きく異なる偏析を生ずるため、育成した厚膜が成長方向で組成が変化し、格子定数の変動が生じ、それが原因となって発生する応力に耐えきれないためである。例えば1インチ径といった小さな寸法においては、この格子定数の変動は極めて小さく応力も小さいため割れは発生しないが、さらに大口径のもを育成する際には格子定数変動が甚だしく大きくなり、応力もそれに従い大きくなるため、割れが発生する。これを防止するためには所望の寸法に見合っただけの育成の規模を拡大する、即ち大型の育成装置で多量の融液を用いるようにすればよいが、この方法は、低価格化をはかる点では効果があり見られない。

本発明は、単結晶育成の規模を拡大せずに、割れのない大口径のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶厚膜をLPE法により育成し、高性能で、しかも極めて低価格のフラダー素子を提供することにある。

以下余白

#### ロ. 発明の構成

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の育成中に、育成温度を徐々に降下させることで成長方向での格子定数変動及びそれに伴う応力の発生を抑制し、割れのない大口径の厚さが数百 $\mu\text{m}$ のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を得るものである。

即ち本発明は、LPE法によるビスマス(Bi)置換希土類鉄ガーネット(化学式 $\text{R}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5-y\text{M}_y\text{O}_{12}$ で示した時、 $0.2 \leq x \leq 2.5$ ,  $0 \leq y \leq 2.0$ 。但し、RはNd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Yで示される元素のうち少なくとも1種類、MはAl, Gaで示される元素のうち少なくとも1種。)単結晶膜の育成において、単結晶膜の成長方向の格子定数の変動を、育成開始時の格子定数を基準として $\pm 0.003$ オングストローム以下に制御するよう、単結晶膜の育成中に育成膜を形成する融液温度を降下させながら膜育成を行うことを特徴とするビスマス置換希土類鉄ガーネットの製造方法である。

#### 〔作用〕

一般にビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶をLPE法により育成する際の融液は、希土類酸化物( $\text{R}_2\text{O}_3$ )、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を酸化鉛( $\text{PbO}$ )等の適当なフラックス(融剤)に溶かしたものをを用いる。その際酸化ビスマスの量は希土類酸化物の量のモル比において、100倍程度と圧倒的に大きい。これはビスマス結晶中に極めて混入しにくい、即ち希土類に対するビスマスの偏析が極めて小さいためである。そのため、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の育成が継続していくうちに、融液中の希土類の濃度が極端に小さくなり、融液の組成が育成開始時と異なってくる。

本発明者は、このような融液中の希土類濃度が時間に伴い減少する状態で育成開始の融液温度を保ってビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の育成を続けると、単結晶膜中の希土類濃度は増加し、ビスマス濃度は減少し、格子定数の値が小さくなって行くことを実験的に見いだした。即ち

メルト中の希土類元素の濃度は減少しているのにもかかわらず結晶中の希土類濃度が増加するのは、ビスマスの偏析が融液の組成に依存しているためである。この場合、ビスマスのイオン半径が希土類のそれに比べて大きいために、膜の成長方向で格子定数が小さくなっていく。

ところで、LPE法によるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の育成におけるビスマスの偏析は育成温度に依存し、育成温度が低い程ビスマスの混入量が大きくなることが知られている。

これらの事実をふまえて、本発明者はLPE法によるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の育成において、育成中に融液温度を降下させて単結晶膜の格子定数の変動を抑制し、単結晶膜の割れの発生を防止することを特徴とするビスマス置換希土類鉄ガーネットの製造方法を完成するにいたったのである。

#### (実施例)

以下に実施例と比較例を用いて本発明を説明する。

育成開始から育成終了まで $12.496 \pm 0.002$ オングストロームの範囲であった。

#### (実施例2)

実施例1で用いた融液と、同組成、同量の融液を用い、方位が{111}方向の非磁性カルシウム・マグネシウム・ジルコニウム置換ガドリニウム・ガリウム・ガーネット $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ の3インチ径単結晶基板に、LPE法によりビスマス置換テルビウム鉄ガーネット $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶厚膜を50時間にわたり育成した。育成開始時の融液の温度は基板格子定数(12.496Å)と膜の格子定数が一致した800℃であり、育成中0.3℃/時間の降温速度で降温し、育成終了時は785℃であった。その結果500μmの厚さの、割れのない $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶膜が得られた。この $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶膜の成長方向での格子定数を調査したところ、第1表に示すような結果が得られた。即ち格子定数は、育成開始から育成終了まで $12.496 \pm 0.002$ オングストロームの範囲であった。

以下余白

#### (実施例1)

酸化テルビウム( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ )を1モル%、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を9モル%、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )を25モル%、酸化鉛( $\text{PbO}$ )を50モル%、酸化ボロン( $\text{B}_2\text{O}_3$ )を15モル%をそれぞれの比で総重量5kgを溶解混合した融液(この融液と同じ組成、同量の融液を以下の実施例2、比較例1、比較例2でも使用した)を用い、方位が{111}方向の非磁性のカルシウム・マグネシウム・ジルコニウム置換ガドリニウム・ガリウム・ガーネット $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ の2インチ径単結晶基板に、LPE法によりビスマス置換テルビウム鉄ガーネット $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶厚膜を50時間にわたり育成した。育成開始時の融液の温度は基板の格子定数(12.496Å)と膜の格子定数が一致した800℃であり、育成中0.1℃/時間の降温速度で降温し、育成終了時は795℃であった。その結果500μmの厚さの割れのない $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶膜が得られた。この $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶膜の成長方向での格子定数を調査したところ、第1表に示すような結果が得られた。即ち格子定数は、

#### (比較例1)

実施例1で用いた融液と同組成、同量の融液を用い、方位が{111}方向の非磁性カルシウム・マグネシウム・ジルコニウム置換ガドリニウム・ガリウム・ガーネット $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ の2インチ径単結晶基板に、LPE法によりビスマス置換テルビウム鉄ガーネット $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶厚膜を50時間にわたり育成した。育成開始時の融液の温度は基板格子定数(12.496Å)と膜の格子定数が一致した800℃であり、育成中も温度を変化させることなく800℃を保った。その結果500μmの厚さの、 $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶膜が得られたが、膜に割れが生じた。この $(\text{TbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 単結晶膜の成長方向での格子定数を調査したところ第1表に示すような結果が得られた。即ち格子定数は育成開始から育成終了まで次第に小さくなり、育成終了時では12.484オングストロームであった。

#### (比較例2)

実施例1で用いた融液と同組成、同量の融液を用い、方位が{111}方向の非磁性カルシウム・マグ

ネシウム・ジルコニウム置換ガドリニウム・ガリウム・ガーネット( $\text{GdCa}_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ )の3インチ径単結晶基板にLPE法によりビスマス置換テルビウム鉄ガーネット( $\text{TbBi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )単結晶厚膜を50時間にわたり育成した。育成開始時の融液の温度は基板格子定数(12.496Å)と膜の格子定数が一致した800℃であり、育成中も温度を変化させることなく800℃に保った。その結果500μmの厚さの、( $\text{TbBi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )単結晶膜が得られたが膜に割れが生じた。この( $\text{TbBi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )単結晶膜の成長方向での格子定数を調査したところ、第1表に示すような結果が得られた。即ち格子定数は育成開始から育成終了まで次第に小さくなり、育成終了時では12.472オングストロームであった。

本発明における実施例、比較例について説明したが、本発明はその原理により上記実施例のみならず、LPE法によるビスマス(Bi)置換希土類鉄ガーネット(化学式 $\text{R}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で示される。但し、RはNd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Yで示される元素のうち少なくとも1種類、MはAl, Gaで

示される元素のうち少なくとも1種、X及びYは $0.2 \leq X \leq 2.5$ ,  $0 \leq Y \leq 2.0$ )単結晶膜の育成全般に適用されるものである。

以下余白

第1表

	育成時間	育成開始温度	育成終了温度	降温速度	膜厚	育成開始(0μm)から育成終了(500μm)までの格子定数					
						0μm	100μm	200μm	300μm	400μm	500μm
実施例1	60時間	800℃	795℃	0.1℃/H	500μm	12.496	12.488	12.487	12.486	12.487	12.488
実施例2	60時間	800℃	785℃	0.3℃/H	500μm	12.496	12.486	12.485	12.484	12.484	12.485
比較例1	60時間	800℃	800℃	0℃/H	500μm	12.496	12.494	12.492	12.490	12.487	12.484
比較例2	60時間	800℃	800℃	0℃/H	500μm	12.496	12.493	12.489	12.484	12.478	12.472

#### ハ. 発明の効果

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によるLPE法による単結晶育成時に一定範囲の割合で降温しながら育成することにより、育成の規模を拡大することなく、割れのない大口径ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜をLPE法により育成し、高性能でしかも極めて低価格のフッラデー素子を提供することが出来るようになった。

特許出願人 株式会社トーキン